

УДК 539.2

В.М. Кланічка, В.М. Шперун, Р.Я. Михайльонка, І.М. Іванишин
**Термоелектричні властивості твердих розчинів
телурид свинцю – телурид гадолінію і телурид свинцю –
телурид тербію**

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, Фізико-хімічний інститут.
76025 м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка 57*

Досліджено залежність питомої електропровідності (σ) коефіцієнта термо-е.р.с. (α) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$) твердих розчинів PbTe – Gd₂Te₃ і PbTe – Tb₂Te₃ від складу. Визначено склади, що характеризуються оптимальними значеннями термоелектричних параметрів. Запропоновано кристалоквазіхімічний опис дефектної підсистеми основної матриці твердих розчинів.

Ключові слова: телурид свинцю, телурид тербію, телурид гадолінію, термоелектрика, дефекти.

Стаття постуила до редакції 19.11.2000; прийнята до друку 8.02.2001

I. Вступ

Телурид свинцю – перспективний напівпровідниковий матеріал для створення термоелектричних пристроїв, що функціонують в інтервалі температур від кімнатної до 900 К [1]. Ефективність використання матеріалу визначається можливостями досягнення високих значень термоелектричних параметрів: α , σ і $\alpha^2\sigma$ [1], а також його стійкістю як до теплових полів, так і до атмосферних газів. Одним із можливих шляхів покращення вказаних характеристик є введення гетеровалентних атомів заміщення при утворенні твердих розчинів [3].

Телурид свинцю кристалізується в структуру типу NaCl (B1), параметр ґратки $a=6,452 \text{ \AA}$, густина $\rho=8,2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, температура плавлення $T=1190 \text{ К}$. PbTe, як гомогенна фаза, може існувати як з надлишком металу відносно стехіометричного складу, так і з надлишком халькогену. Максимальна протяжність області гомогенності відмічена

при 1048 К від 49,954 до 50,013 ат.% Te [3]. PbTe може мати як електронну, так і діркову провідність. Велике значення рухливості носіїв у n-PbTe і значна термо-е.р.с., а також сприятливе відношення рухливості носіїв струму до ґраткової теплопровідності визначають високу термоелектричну добротність матеріалу [1].

Телурид гадолінію Gd₂Te₃ кристалізується у ромбічній кристалічній структурі ($a=12,065 \text{ \AA}$, $b=11,83 \text{ \AA}$, $c=4,26 \text{ \AA}$), температура плавлення – $T=1695 \text{ К}$ [4]. Gd₂Te₃ має n- і p-тип провідності, $\sigma=10^{-2}\text{-}10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, концентрація носіїв заряду $10^{18}\text{-}10^{19} \text{ см}^{-3}$, їх рухливість – $50\text{-}170 \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [4].

Телурид тербію Tb₂Te₃ кристалізується у ромбічній кристалічній структурі з параметрами ґратки $a=12,276 \text{ \AA}$, $b=8,679 \text{ \AA}$, $c=25,037 \text{ \AA}$, густина $\rho=6,722 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, температура плавлення $T=1840 \text{ К}$ [5].

Фазові T-x-діаграми рівноваги

квазібінарних систем $\text{PbTe} - \text{Gd}_2\text{Te}_3$ і $\text{PbTe} - \text{Tb}_2\text{Te}_3$, $0,0 < y \leq 0,10$. Синтез здійснювали при

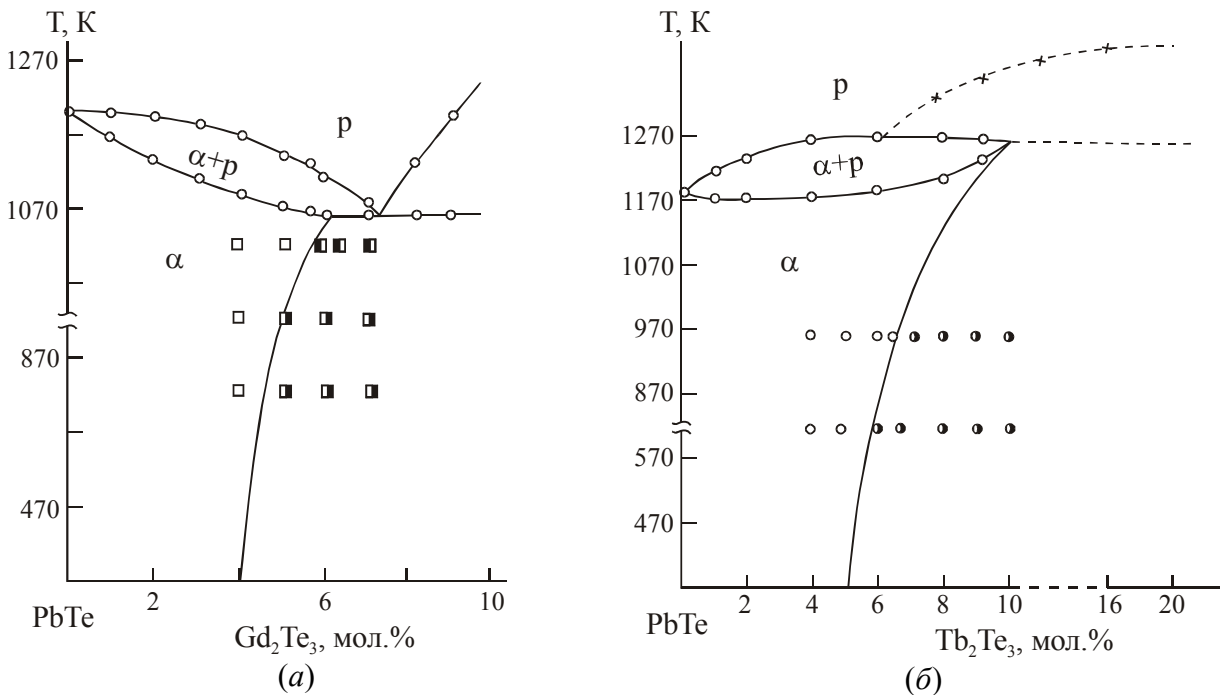


Рис. 1. Фазові діаграми рівноваги систем: (а) – $\text{PdTe} - \text{Gd}_2\text{Te}_3$; (б) – $\text{PdTe} - \text{Tb}_2\text{Te}_3$.

Tb_2Te_3 наведені на рис. 1. Згідно результатів досліджень [6,7], при 300 К у системі $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_x$ область твердих розчинів існує для сплавів $0,0 \leq x \leq 0,04$, а для системи $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Tb}_2\text{Te}_3)_x - 0,0 \leq x \leq 0,05$.

Фазові діаграми рівноваги досліджуваних систем – евтектичного типу (рис. 1). Із підвищенням температури область твердих розчинів розширюється і складає ~ 6 мол.% Gd_2Te_3 ($T=1100$ К) і ~ 10 мол.% Tb_2Te_3 ($T=1210$ К) відповідно. При збільшенні вмісту Gd_2Te_3 і Tb_2Te_3 відповідно утворюються двофазні сплави. Гомогенні сплави при кімнатній температурі стійкі до води і кисню атмосфери, не розчиняються в органічних розчинах.

II. Експеримент і результати

Зразки для дослідження синтезували із окремих елементів Gd і Te (2:3), Tb і Te (2:3) високого ступеня чистоти (не нижче 99,999% основного елемента) і сплаву PbTe у вакуумованих ($10^{-4}-10^{-3}$ Па) кварцових ампулах. До уваги були обрані тверді розчини $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_x$ складу $0,0 < x \leq 0,06$ і $(\text{PbTe})_{1-y}(\text{Tb}_2\text{Te}_3)_y$ складу

температурах 1200-1500 К, яка визначалася складом сплаву і вибиралася на основі аналізу $T-x(y)$ -фазових діаграм (рис. 1). Після чого зразки піддавалися гомонізуючому відпалу при температурах 750-850 К на протязі 550-600 год.

Фазовий аналіз зразків проводили методами диференціального термічного аналізу і рентгенографії. Термоелектричні параметри визначали компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях.

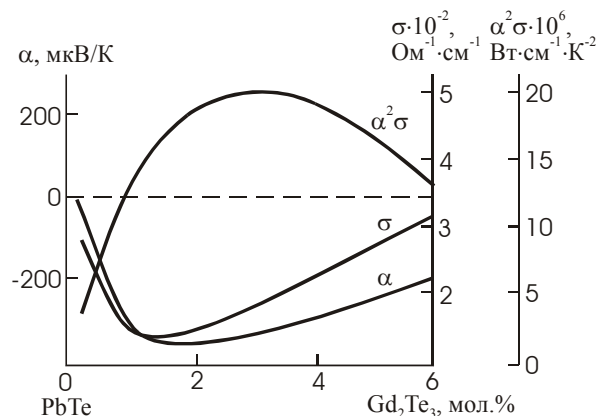


Рис. 2. Залежність термоелектричних параметрів системи $\text{PbTe} - \text{Gd}_2\text{Te}_3$ від вмісту Gd_2Te_3 .

Нами підтверджено, що у системі PbTe-Gd₂Te₃ збоку телуриду свинцю існує обмежений ряд твердих розчинів, який залежить від температури і складає 3,5-5,5 мол.% Gd₂Te₃ при 300-1000 К відповідно. При цьому малий вміст Gd₂Te₃ (до 2 мол.%) обумовлює різке зменшення питомої електропровідності і зростання коефіцієнта термо-е.р.с. (рис.2), після чого мають місце незначні зростання питомої електропровідності та зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис.2). Оптимальних значень термоелектрична потужність досягає для складів x=0,025-0,040 ($\alpha^2\sigma=(19-20)\cdot 10^{-6}$ Вт·см⁻¹·К⁻², рис.2).

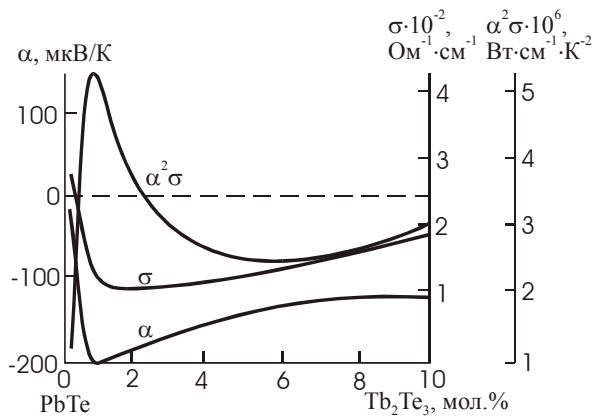


Рис. 3. Залежність термоелектричних параметрів системи PbTe-Tb₂Te₃ від вмісту Tb₂Te₃.

Для системи PbTe-Tb₂Te₃ величина області гомогенності також визначається

температурою і складає 5,2-9,5 мол.% Tb₂Te₃ при 300-1000 К відповідно. При збільшенні вмісту Tb₂Te₃ має місце значне зменшення питомої електропровідності і збільшення коефіцієнта термо-е.р.с. (до ~1 мол.% Tb₂Te₃) (рис. 3). Подальше збагачення твердого розчину Tb₂Te₃ не приводить до значних змін (рис. 3). Найбільше значення питома термоелектрична потужність має для складу (PbTe)_{0,99}(Tb₂Te₃)_{0,01} ($\alpha^2\sigma=5,3\cdot 10^{-6}$ Вт·см⁻¹·К⁻², рис. 3).

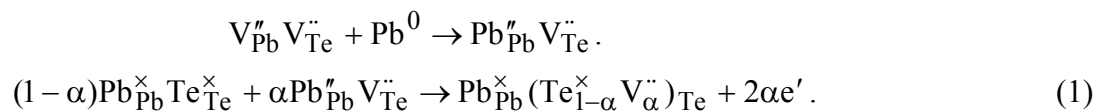
III. Кристалохімія атомних дефектів

Метод кристалоквазіхімічного підходу полягає у суперпозиції кристалохімічного складу із основною матрицею [8].

3.1. Нестехіометричний телурид свинцю

Кристалоквазіхімічний склад телуриду свинцю отримуємо накладанням кристалохімічного складу на антиструктуру основної матриці $V_{Pb}''V_{Te}''$, – де V_{Pb}'' – двократно іонізована негативна вакансія свинцю (катіонна вакансія); V_{Te}'' – двократно іонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія).

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного PbTe з надлишком свинцю (n-PbTe) у границях області гомогенності записується за допомогою таких рівнянь:



Тут α – відхилення від стехіометрії.

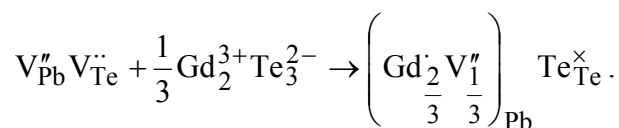
Як видно, збагачений металом телурид свинцю містить у аніонній підґратці значну кількість власних дефектів – заряджених вакансій телуру і має n-тип провідності.

3.2. Тверді розчини p-PbTe-Gd(Tb)₂Te₃

Утворення твердих розчинів з погляду

кристалоквазіхімії може реалізовуватися двома шляхами: із збереженням стехіометрії у легуючій сполуці за халькогеном (А) і за металом (В).

У випадку стехіометрії за телуром (А), на прикладі системи PbTe-Gd₂Te₃, отримаємо:



При суперпозиції цього кластера на основну матрицю маємо:

$$(1-\beta)\left[\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}(\text{Te}_{1-\alpha}^{\times}\text{V}_{\alpha}^{\ddot{\cdot}})_{\text{Te}} + 2\alpha e'\right] + \beta\left[\left(\text{Gd}_{\frac{2}{3}}\text{V}_{\frac{1}{3}}^{\prime\prime}\right)_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times}\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\text{Pb}_{1-\beta}^{\times}\text{Gd}_{\frac{2}{3}\beta}^{\times}\text{V}_{\frac{1}{3}\beta}^{\prime\prime}\right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-\beta)+\beta}^{\times}\text{V}_{\alpha(1-\beta)}^{\ddot{\cdot}}\right]_{\text{Te}} + 2\alpha(1-\beta)e' + \frac{2}{3}\beta h'. \quad (2)$$

Таким чином, при стехіометрії за халькогеном у твердому розчині PbTe-Gd₂Te₃ має місце зменшення концентрації вакансій в аніонній підґратці і, як наслідок, основних носіїв струму (електронів) (2).

Це веде до зменшення електропровідності даного матеріалу і зростання термо-е.р.с. (рис.2).

У випадку стехіометрії за гадолінієм (В) маємо:

$$\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}\text{V}_{\text{Te}}^{\ddot{\cdot}} + \frac{1}{2}\text{Gd}_{2}^{3+}\text{Te}_{3}^{2-} \rightarrow \text{Gd}_{\text{Pb}}\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}(\text{Te}_{\frac{1}{2}}^{\prime\prime})_i, \text{ тоді}$$

$$(1-\gamma)\left[\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}(\text{Te}_{1-\alpha}^{\times}\text{V}_{\alpha}^{\ddot{\cdot}})_{\text{Te}} + 2\alpha e'\right] + \gamma\left[\text{Gd}_{\text{Pb}}\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}(\text{Te}_{\frac{1}{2}}^{\prime\prime})_i\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\text{Pb}_{1-\gamma}^{\times}\text{Gd}_{\gamma}^{\times}\right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-\gamma)+\gamma}^{\times}\text{V}_{\alpha(1-\gamma)}^{\ddot{\cdot}}\right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\frac{1}{2}\gamma}^{\prime\prime}\right)_i + 2\alpha(1-\gamma)e' + \gamma h'. \quad (3)$$

Легування твердого розчину Gd₂Te₃ із стехіометрією за Gd веде до зменшення концентрації основних носіїв (електронів), появи діркової провідності і вкорінення телуру, а також спостерігається зменшення кількості аніонних вакансій.

Повністю аналогічний кристало-квазіхімічний механізм дефектоутворення має місце і при утворенні твердих розчинів у системі PbTe-Tb₂Te₃.

Зауважимо, що згідно співвідношень між октаедричними радіусами атомів свинцю у структурі PbTe (r_{Pb}=1,64 Å) і атомами рідкісноземельних елементів (r_{Gd}=1,43 Å, r_{Tb}=1,41 Å) [9] є сприятливим для їх взаємного заміщення. Цей процес і спостерігається на початкових етапах легування, що веде до зменшення вакансій у аніонній підґратці, тобто концентрації електронів. Результатом цього є зменшення питомої електропровідності та росту абсолютного значення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 2, 3).

Подальше спостережуване незначне спадання абсолютного значення термо-е.р.с. (α) і зростання електропровідності (σ) (рис. 2, 3) можна пояснити тим, що зменшення появи основних носіїв проходить повільніше, ніж утворення вакансій у катіонній підґратці (згідно рівняння (2)).

Оскільки утворення міжвузлових атомів телуру у твердих розчинах, згідно рівняння (3), малоймовірне, то можна стверджувати, що процес дефектоутворення реалізується за схемою (2): зростання концентрації катіонних і зменшення концентрації аніонних вакансій.

IV. Висновки

1. Підтверджено існування обмеженого ряду твердих розчинів на базі телуриду свинцю для систем (PbTe)_{1-x}(Gd₂Te₃)_x (x=0,035-0,055) і (PbTe)_{1-y}(Tb₂Te₃)_y (y=0,052-

-0,095) для температур 300-1000 К відповідно.

2. Показано, що незначний вміст Gd_2Te_3 (до 2 мол.%) і Tb_2Te_3 (до 1 мол.%) приводить до різких зменшень питомої електропровідності і зростання коефіцієнта термо-е.р.с.

3. Визначені склади із оптимальними

значеннями питомої термоелектричної потужності: $(PbTe)_{0,97}(Gd_2Te_3)_{0,03}$ і $(PbTe)_{0,99}(Tb_2Te_3)_{0,01}$.

4. Методами кристалохімії проаналізований дефектний стан основної матриці PbTe у твердих розчинах PbTe- Gd_2Te_3 і PbTe- Tb_2Te_3 .

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плаї, Івано-Франківськ (2000).
- [2] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. Наукова думка, К. (1979).
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плаї, Івано-Франківськ, 163 с (2000).
- [4] J.F. Miller, R.S. Himes. Rare compound Semiconductors // *J.Electrochem.Soc.*, **106(12)**, pp.1043-1046 (1975).
- [5] Е.И. Ярембаш, А.А. Елисеев. *Халькогениды редкоземельных элементов*. Наука, М., с.258 (1975).
- [6] И.О. Насибов, Т.И. Султанов, М.И. Мургузов, В.К. Валиев, С.М. Алиджанова. Область твёрдых растворов на основе PbTe в системе PbTe- Tb_2Te_3 // *Неорганические материалы*, **21(12)**, сс. 2019-2020 (1985).
- [7] И.О. Насибов, Т.И. Султанов, М.И. Мургузов, В.К. Валиев, С.М. Алиджанова. Сплавы системы PbTe – Gd_2Te_3 . // *Неорганические материалы*, **21(12)**, сс. 2090-2091 (1985).
- [8] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхімічна модель досліджень в хімії твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **29(9)**, сс. 1913-1917 (1992).
- [9] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21(4)**, сс. 752-758 (1976).

V.M. Klanichka, V.M. Shperun, R.Ya. Mykhailonka, I.M. Ivanyshyn

Thermoelectrical Properties Both of Lead Telluride-Gadolinium Telluride Solid Solution and Lead Telluride- Terbiy Telluride

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The dependence of specific electrical conductivity (σ), efficient thermal electromotive force (α), and specific thermal capacity from composition of both solid solution PbTe- Gd_2Te_3 and PbTe- Tb_2Te_3 is investigated. The composition with optimal value of thermoelectric parameters is determined. The crystal-quasychemistry description of defect subsystem of the base matrix of solid solution is proposed.